

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-257466

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

H01M 8/04

(21)Application number : 2002-367167

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.2002

(72)Inventor : HOJO NOBUHIKO
TANAKA AOI
SHIBUYA SATOSHI
OKADA YUKIHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001399940 Priority date : 28.12.2001 Priority country : JP

(54) FUEL CELL SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell system for completely preventing the liquid leakage of fuel and by-products produced in the oxidation of the fuel and the leakage of these to the outside of a fuel cell due to evaporation.

SOLUTION: The fuel cell system comprises an electromotive part having a fuel pole, an oxidant pole and an electrolyte held between the fuel pole and the oxidant pole, a fuel storage container for storing a fuel to be supplied to the fuel pole, a fuel supply part for supplying the fuel from the fuel storage container to the electromotive part, and a fuel discharge part connected to the fuel pole. The fuel storage container, the fuel supply part, the fuel pole and the fuel discharge part are connected together in sealed relation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-257466
(P2003-257466A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	Z 5 H 0 2 7
			S
8/04		8/04	H
			Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-367167(P2002-367167)
(22) 出願日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)
(31) 優先権主張番号 特願2001-399940(P2001-399940)
(32) 優先日 平成13年12月28日 (2001. 12. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 北條 伸彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 田中 あおい
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池システムにおいて、燃料および燃料酸化の際に生成される副生成物の漏液、ならびにこれらの蒸発による燃料電池外への漏洩を完全に防止する。

【解決手段】 燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極との間に挟持される電解質を具備する起電部と、前記燃料極へ供給する燃料を収納する燃料収納容器と、前記燃料収納容器から前記起電部へ燃料を供給する燃料供給部と、前記燃料極に接続された燃料排出部とを有する燃料電池システムにおいて、前記燃料収納容器、前記燃料供給部、前記燃料極、および前記燃料排出部を密閉して接続する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極との間に挟持される電解質膜を具備する起電部と、前記燃料極へ供給する燃料を収納する燃料収納容器と、前記燃料極に接続された燃料排出部とを有し、前記燃料収納容器、前記燃料極、および前記燃料排出部が密閉して接続されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】 前記燃料極から排出される燃料酸化生成物を吸収する生成物吸収部を有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池システム。

【請求項 3】 前記燃料酸化生成物が二酸化炭素を含むことを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 4】 前記燃料酸化生成物がカルボン酸基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 5】 前記燃料酸化生成物がアルデヒド基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 6】 前記燃料酸化生成物がケトン基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 7】 前記生成物吸収部が、物理吸着により前記燃料酸化生成物を吸収する請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 8】 前記生成物吸収部が、化学吸着により前記燃料酸化生成物を吸収する請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 9】 前記生成物吸収部が吸収した二酸化炭素の量を検知するガス検知手段を有することを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池システム。

【請求項 10】 前記生成物吸収部が交換可能なカートリッジ式であることを特徴とする請求項 2～9 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 11】 前記燃料収納容器が交換可能なカートリッジ式であることを特徴とする請求項 2～10 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 12】 前記生成物吸収部および前記燃料収納容器が一体化されていることを特徴とする請求項 2～11 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料として炭化水素系の燃料を用い、酸化剤として酸素または空気を用いる燃料電池を含む燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池の燃料としては、例えば水素ガス、または炭化水素系の液体もしくは気体の燃料が用いられている。炭化水素系の燃料を用いた燃料電池には、燃料を改質器で改質して水素ガスを、この水素ガスを

燃料として用いて発電するタイプと、直接供給された炭化水素系の燃料を用いて発電するタイプとがある。後者のタイプにおいては、改質器を用いる必要がなく、燃料電池システムを小型化することができる。

【0003】後者のタイプについて、炭化水素系燃料として、たとえばメタノールを用いる燃料電池における反応を以下に示す。

燃料極： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

酸化剤極： $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

全電池反応： $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

【0004】以上のように、直接燃料を用いるタイプの燃料電池では、燃料極で生成物として二酸化炭素が生成する。したがって、燃料極からの排出物には、消費されなかった燃料および二酸化炭素などが含まれる。そして、このような発電による二酸化炭素の量が増大するにつれて、燃料電池の内圧が上昇し、燃料の液漏れおよび電池性能の低下などを招いてしまうという問題があった。

【0005】これに対し、例えば、燃料極からの排出物から、フッ素樹脂で構成される多孔質体を用いて二酸化炭素と燃料とを分離し、二酸化炭素のみを選択的にシステムの外に排出する生成ガス排出機構を備えた燃料電池システムが提案されている（例えば特許文献 1 および 2）。

【0006】

【特許文献 1】特開 2001-102070 号公報

【特許文献 2】米国特許第 4,562,123 号明細書

【0007】上記の生成ガス排出機構を図 5 を参照しながら説明する。図 5 は、生成ガス排出機構を有する燃料電池の構造を示す概略断面図である。図 5 に示す燃料電池においては、燃料極側の触媒層 54 およびガス拡散層 53 と、酸化剤極側の触媒層 56 およびガス拡散層 57 とが、電解質膜 55 を挟んで起電部を構成し、燃料を供給する燃料供給管 52 および二酸化炭素を選択的に排出する分離膜 51 が備えられている。分離膜 51 は、ガス拡散層 53 まで続く燃料の通路である燃料供給管 52 に接して設けられており、この分離膜 51 を介して、触媒層 54 で発生した二酸化炭素は燃料電池外に排出される。

【0008】一方、燃料電池の使用者は、燃料の残量が少なくなってくれば、燃料収納容器を交換する必要がある。そのため、電池の使用者は、燃料収納容器の交換時期を、前もって知ることが必要である。これに関し、従来では、例えば赤外線を用いるメタノール消費量センサを取り付けたり、燃料収納容器の一部を透明または半透明の材料で構成することにより、液体燃料の残存量を視認できるようにしたりしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述のような従来の生成ガス排出機構は、二酸化炭素と燃料とを完全に選択的に分離することはできず、液体と分離膜との表面張力の差を利用して気体と液体とを分離することができるだけである。そのため、二酸化炭素だけではなく、燃料、および燃料酸化の際に生成される二酸化炭素以外の副生成物も、蒸発し、ガス状態で分離膜を通して燃料電池外に排出されていた。

【0010】このように燃料電池外に排出される燃料および副生成物には、高い毒性および危険性を有する物質が多く含まれ得る。例えば、燃料としてメタノールを用いた場合、燃料であるメタノール、ならびに燃料酸化の際の副生成物として生成が懸念されるギ酸およびホルムアルデヒドなどは、劇物であり、これらが蒸発によって燃料電池外へ漏洩することは非常に重大な問題である。

【0011】そこで、本発明は、上述のような従来の問題を解決するためになされ、燃料電池システムにおいて、燃料および燃料酸化の際に生成される副生成物の漏洩はもちろん、これらの蒸発による燃料電池外への漏洩を完全に防止することを目的とする。これと同時に、本発明は、燃料の残存量を検知するシステムを別途設けることなく、燃料の残存量を精度よく検知することのできる燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本発明は、燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極との間に挟持される電解質膜を具備する起電部と、前記燃料極へ供給する燃料を収納する燃料収納容器と、前記燃料極に接続された燃料排出部とを有し、前記燃料収納容器、前記燃料極、および前記燃料排出部が密閉して接続されていることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

【0013】前記燃料電池システムは、さらに前記燃料極から排出される燃料酸化生成物を吸収する生成物吸収部を有するのが好ましい。この場合、前記燃料酸化生成物は二酸化炭素を含んでいてもよい。また、前記燃料酸化生成物はカルボン酸基を有する化合物を含んでいてもよい。また、前記燃料酸化生成物はアルデヒド基を有する化合物を含んでいてもよい。また、前記燃料酸化生成物はケトン基を有する化合物を含んでいてもよい。

【0014】前記燃料電池システムにおいては、前記生成物吸収部が、物理吸着により前記燃料酸化生成物を吸収するのが好ましい。また、前記生成物吸収部が、化学吸着により前記燃料酸化生成物を吸収するのが好ましい。

【0015】前記燃料電池システムは、さらに前記生成物吸収部が吸収した二酸化炭素の量を検知するガス検知手段を有するのが好ましい。前記生成物吸収部および／または前記燃料収納容器は、前記燃料電池システムに装

着したり前記燃料電池システムから脱着したりして交換可能なカートリッジ式であるのが好ましい。したがって、前記生成物吸収部および前記燃料収納容器が一体化されていても好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態の一例について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明の実施の形態に係る燃料電池システムの構成を示す概略図である。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】図1に示す燃料電池システムは、燃料収納容器11、起電部14、燃料収納容器11から起電部14へ燃料を矢印の向きに供給する燃料供給管13a、例えばポンプからなる燃料供給部12、起電部14で生成した燃料酸化生成物などを吸収する生成物吸収部16、起電部14で生成した燃料酸化生成物を矢印の向きに生成物吸収部に供給する燃料排出管13b、起電部14へ酸化剤を矢印の向きに供給する酸化剤供給管18、および酸化剤排出管19を具備する。

【0018】そして、燃料収納容器11、燃料供給部12、起電部14の燃料極、ならびに燃料極側の排出部を構成する燃料排出管13bおよび生成物吸収部16が、密閉して接続されている。この構成により、起電部14の燃料極で燃料を酸化することによって生成された生成物および消費されなかった燃料などを、燃料電子システム外に漏洩させることなく処理することができる。

【0019】図1に示す燃料電池システムにおいては、ポンプからなる燃料供給部12が設けられているが、燃料供給部12が無くても本発明に係る燃料電池システムを構成することができる。その際、燃料供給管13aを、毛管現象が働く程度の細管で構成するのが好ましい。または、燃料の供給を補助するために、燃料供給管13aの内部に、例えばポリウレタン、ポリエステル、セルロース、フェノール系樹脂、ポリプロピレンまたはガラス繊維などの不織布または多孔質体を充填してもよい。

【0020】起電部14は、燃料極と酸化剤極とで電解質膜を挟持することによって得られる単電池で構成される。この際、複数の単電池を積層して得られるスタックを用いてもよく、また、複数の単電池を複数面内で直列および並列に接続させて得られる構造の電池を用いてもよい。なお、燃料極および酸化剤極は、それぞれガス拡散層と触媒層を含む。

【0021】ここで、図2に、単電池の構成の一例を示す。図2に示すように、単電池は、燃料極側のガス拡散層14aおよび触媒層14b、電解質膜14c、酸化剤極側の触媒層14dおよびガス拡散層14eから構成されている。図1において、燃料供給管13aおよび燃料排出管13bは、起電部14の燃料極側に接続され、酸化剤供給管18および酸化剤排出管19は、起電部1

4の酸化剤極側に接続される。

【0022】また、図1には示していないが、起電部14に酸化剤を供給する酸化剤供給管18は、自然に吸入した空気を酸化剤として起電部14内に拡散させ得る単なる開口管であってもよいが、空気の拡散を促進するために、ファンまたはポンプなどの強制的な送風機構を具備していてもよい。

【0023】なお、本発明に係る燃料電池システムにおいて用いられ得る炭化水素系の燃料としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびエチレングリコールなどのアルコール、ならびにジメチルエーテルおよびジエチルエーテルなどのエーテルなどが挙げられる。

【0024】これらの燃料を用いたときに発生する燃料酸化生成物のうち、特に燃料電池システムの密閉化を阻害する生成物は、体積膨張の大きな二酸化炭素である。さらに、蒸発による燃料電池システム外への漏洩が懸念される副生成物として、ギ酸などのカルボン酸およびホルムアルデヒドなどのアルデヒドなどが挙げられる。

【0025】図1における生成物吸収部16と燃料供給管13aとの間には、分離膜15を配置するのが好ましい。かかる分離膜15としては、液体が通りやすく気体のみが通りやすい、いわゆる気液分離膜を用いることができる。この分離膜15は、燃料の液体と気体とに異なる表面張力を持たせ得る材料（撥水撥油性の材料）で構成する。または、多孔質体の表面をこのような材料で覆うことによって得られる部材を用いることもできる。具体的には、例えばテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）樹脂などのフッ素系の樹脂を用いることができる。

【0026】生成物吸収部16には、物理吸着により二酸化炭素を固定化する活性炭もしくはゼオライト、または化学反応により二酸化炭素を吸収するアルカリ性固体もしくは液体などを用いることができる。アルカリ性固体としては、カルシウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属、カリウムおよびナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物および炭酸塩などが挙げられる。また、アルカリ性液体としては、これらの水溶液、ならびに非水液体であるジエタノールアミンおよびヒドラジンなどが挙げられる。

【0027】生成物吸収部16において、燃料の酸化反応により生成する体積膨張の大きな二酸化炭素を固定することにより、燃料収納容器11、燃料供給部12、燃料供給管13a、起電部14の燃料極、燃料排出管13bおよび生成物吸収部16の燃料の満たされる部分から、二酸化炭素の漏洩を防止し、燃料電池システム全体を密閉化することが可能となる。

【0028】これにより、初めて燃料、燃料酸化生成物および副生成物などの劇毒物の、燃料電池システム外への蒸発などによる漏液を無くすることができる。また、生

成物吸収部16における生成物吸収剤として、上述のような物理吸着を利用するタイプおよび化学吸着を利用するタイプのいずれを用いても、燃料酸化主生成物である二酸化炭素、ならびに副生成物として燃料電池システム外への蒸発による漏洩が懸念されるギ酸およびホルムアルデヒドなども固定することができ、安全な燃料電池システムを実現することができる。

【0029】生成物吸収部16には吸収した生成物の量を確認するためのガス検知手段を設けるのが好ましい。前記生成物吸収剤のうち、後者の化学反応により二酸化炭素を吸収する生成物吸収剤は、塩基性を示す物質であることから、酸性を示す二酸化炭素を吸収することにより、二酸化炭素の吸収量に応じてpH変化が生じる。このpH変化を検知することにより、燃料の消費量がわかり、すなわち、燃料の残量を把握することができる。

【0030】pH変化を検知する方法としては、例えばpH変化に応じて色変化の認められる指示薬を生成物吸収剤の中にあらかじめ添加しておき、目視により確認することができる。例えば、生成物吸収部16の一部を透明または半透明にしておくことにより、視覚的に燃料の残量を知ることができる。したがって、ガス検知手段は、例えばpH変化に伴う指示薬の色の変化により、吸収した二酸化炭素の量を検知する手段であるのが好ましい。

【0031】この場合、燃料収納容器11をカートリッジ式にしておくと、生成物吸収部16による燃料の残量検知に伴って燃料収納容器11を新しいものと交換できるため、有効である。また、生成物吸収部16もカートリッジ式にしておいてもよい。さらに、燃料収納容器11と生成物吸収部16とを一体化してカートリッジ式にしておいてもよい。図1においては、燃料収納容器11と生成物吸収部16とが一体化されて燃料カートリッジ17を構成している。この燃料カートリッジ17のみを取り外し、新しいものに取り替えることで、何度も使用することができる。

【0032】生成物吸収部16においては、例えば、使用前に塩基性により無色であった指示薬が、二酸化炭素の吸収に応じて、弱塩基性または中性となって発色することにより、燃料の残量が残らずかであることを知ることができる。あらかじめ燃料カートリッジ17に入れる燃料の量から、適当な量の生成物吸収剤を充填するような設計にすることにより、精度よく燃料残量を知ることができる。

【0033】このような生成物吸収剤に添加する指示薬としては、塩基性から弱塩基性または中性にかけて色変化を起こす指示薬であればよい。このような指示薬としては、例えばエチルバイオレット、フェノールフタレイン、アリザリンエロー、クレゾールフタレイン、チモールブルーおよびアルカリブルーなどが挙げられる。

【0034】また、pH変化を検知するその他の方法と

しては、いわゆる市販のpHメータのようにガラス電極を用いて電位差を検知することにより、pHを知る方法が挙げられる。この方法では、pH値から、燃料の消費量を正確に知ることができ、すなわち、燃料の残量がどの程度あるかを随時電気信号として得ることができる。したがって、ガス検知手段はpHメータであってもよい。

【0035】本発明に係る燃料電池システムにおいては起電部14の燃料極側が密閉されているため、発電により生成する燃料酸化成物を生成物吸収部16で吸収することにより、生成物吸収部16の中は常に負圧の状態となる。したがって、図1に示すポンプからなる燃料供給部12が無い場合でも、吸収されたガスの体積と同体積の燃料が常に燃料収納容器11から燃料供給管13aを通して起電部14に供給されることとなる。

【0036】この際、燃料収納容器11の中は、燃料の減少につれて圧力が下がってくるため、燃料が全て消費されるまで燃料収納容器11の中の圧力が生成物吸収部16内の圧力よりも低くならないように、あらかじめ窒素またはアルゴンなどの不活性ガスを充填し、燃料収納容器11内の圧力を上げておけばよい。これにより、燃料を最後まで消費することができる。

【0037】ここで、図3は、図1の燃料カートリッジ17付近に相当する部分の別の態様を示す図である。図3に示す燃料カートリッジ37は、燃料収納容器31、分離膜35および生成物吸収部36を具備し、燃料収納容器31には燃料供給管33aが接続され、生成物吸収部36には分離膜35を介して燃料排出管33bが接続されている。そして、燃料収納容器31内の壁の一部が、可動し得る移動隔壁38で構成されている。

【0038】図3に示すように、燃料収納容器31内の壁の一部を移動することのできる移動隔壁38としてもよい。例えばバネまたはガス圧などによって、外部からこの移動隔壁38に圧力を加えることにより、生成物吸収部36内の圧力を負とし、かつ燃料が燃料収納容器11から吸い上げられた際に移動隔壁38を移動させ、常に燃料収納容器11内の圧力が負にならないようにすることによっても、燃料を最後まで消費することができる。

【0039】図4は、図3の燃料カートリッジ37付近に相当する部分の別の態様を示す図である。図4に示す燃料カートリッジ47は、燃料収納容器41、分離膜45、生成物吸収部46およびポンプからなる燃料供給部42を具備し、燃料収納容器41には燃料供給管43aが接続され、生成物吸収部46には分離膜45を介して燃料排出管43bが接続されている。そして、燃料収納容器41内の壁の一部が、可動し得る移動隔壁48で構成されている。

【0040】また、図4においては、分離膜45と燃料収納容器41とが、管43cにより接続されている。図

4に示すように、燃料供給部42が設けられている場合には、燃料供給部42が無い場合のように燃料の流れが生成物吸収部46と燃料収納容器41との間で繋がっていない方式を採用しなくてもよい。例えば、分離膜45において分離された未反応（未消費）の燃料が再び燃料収納容器41に戻って、何度も燃料電池システム内を循環するように、管43cを設けた構造を採用することもできる。

【0041】本発明に係る燃料電池システムにおいては、燃料が燃料収納容器から燃料供給管を通して起電部へ供給され、そこで反応により消費され生成する燃料酸化成物を吸収することができる生成物吸収部を具備することによって、燃料および生成物を密閉空間内で扱うことができる。このことから、危険性および毒性を有する燃料および燃料酸化副生成物を燃料電池システム外へ全く排出させることなく、使用者にとって非常に安全な燃料電池システムを実現することができる。

【0042】また、本発明に係る燃料電池システムによれば、この燃料の密閉空間内において、燃料がなくなる最後まで安定して起電部に燃料を供給し、最後まで安定して発電を行うことができる燃料電池システムを提供することもできる。また、本発明に係る燃料電池システムにおいては、その際に燃料の消費量を検知することから、使用者に燃料の残量、および燃料カートリッジの交換時期を精度よく知らせることができる。以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0043】

【実施例】《実施例1～4》本実施例においては、図1に示す構造を有する燃料電池システムを作製した。30nmの平均一次粒径を持つ導電性カーボン粒子であるケッチェンブラックEC（オランダ国、AKZO Chemie社）に、平均粒径約30Åの白金粒子を担持させて、酸化剤極側の触媒担持粒子（50重量％が白金）を得た。また、ケッチェンブラックECに、平均粒径約30Åの白金粒子とルテニウム粒子とを、それぞれ担持させて燃料極側の触媒担持粒子（25重量％が白金、25重量％がルテニウム）を得た。

【0044】つぎに、酸化剤極側および燃料極側の触媒担持粒子と水素イオン伝導性高分子電解質の分散液とをそれぞれ混合し、酸化剤極側および燃料極側の触媒ペーストを調製した。このとき、触媒担持粒子と水素イオン伝導性高分子電解質との混合重量比は1:1とした。また、水素イオン伝導性高分子電解質としてはパーフルオロカーボンスルホン酸（旭硝子（株）製のフレミオン）を用いた。

【0045】ついで、水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュボン社、ナフィオン117）の一方の面に、酸化剤極側の触媒ペーストを印刷し、他方の面に燃料極側の触媒ペーストを印刷した。そして、燃料極側のガス

拡散層および酸化剤極側のガス拡散層と、水素イオン伝導性高分子電解質膜を、ホットプレス法で接合することで、電解質膜電極接合体(MEA)を作成した。このとき、燃料極および酸化剤極の触媒面積は $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ とした。燃料側のガス拡散層および酸化剤極側のガス拡散層としては、カーボン不織布(膜厚 $190\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率 78%)を用いた。このようにして、起電部14を得た。

【0046】取り外し可能な燃料カートリッジ17内に、生成物吸収剤を含む生成物吸収部16を入れ、燃料収納容器11内にはメタノール濃度5重量%のメタノール水溶液10ccを入れた。ここで、生成物吸収剤としては、物理吸着により二酸化炭素を吸収する、(1)活性炭(比表面積 $600\text{ m}^2/\text{g}$)もしくは(2)ゼオライト(比表面積 $350\text{ m}^2/\text{g}$)、または、化学吸着により二酸化炭素を吸収する、(3)ソーダライム(94重量%水酸化カルシウム、6重量%水酸化カリウム)もしくは(4)炭酸カリウム水溶液(濃度40重量%)を用いた。生成物吸収剤の使用量は、それぞれ10gとした。

【0047】なお、燃料の消費により燃料収納容器11のタンク内が負圧にならないように、タンクに窒素ガスを充填し、タンク内の圧力を1.3気圧とあらかじめ高圧に設定した。燃料カートリッジ17内の生成物吸収部16の入り口には、ガス選択透過性の分離膜15として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)樹脂膜(膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、平均孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$)を設けた。燃料収納容器11から起電部14までの燃料の供給するための燃料供給部12としてはポンプを使用した。また、酸化剤供給管18においては、ファンによる空気の強制供給は行わなかった。

【0048】ポンプの流速を毎分0.5ccとして燃料電池システムを運転したところ、いずれの生成物吸収剤を用いた場合も、0.4Vおよび200mAの出力が得られた。また、いずれの場合も、発電時の電圧は0.4~0.45Vの間で、10時間まで安定して出力を得ることができた。電池からのガスの漏液はもちろん見られなかった。さらに、起電部14の酸化剤極のみに空気が自由に出入りできるようにして、燃料極から燃料供給管13a、燃料排出管13b、燃料収納容器11および生成物吸収部16を全てテフロン(登録商標)バッグに入れて密封して、燃料電池システムを運転した。運転終了後にテフロンバッグ内のガスをガスクロマトグラフィーにて分析したが、メタノールは検出されなかった。

【0049】したがって、本発明に係る燃料電池システムによれば、燃料を完全に密閉系で扱うことが初めて可能となり、その結果、システム外に有毒な燃料および燃料酸化副生成物などを全く排出しない安全な燃料電池システムを実現することができた。また、生成物吸収剤として、ソーダライムにおいて水酸化カルシウムの代わり

に水酸化バリウムを添加して得られる材料、これらの混合物、およびジエタノールアミンを用いた場合も、ほぼ同様の効果が得られた。

【0050】《比較例1》比較例として、実施例1と以下の点を除き同じ構成の燃料電池システムを作製した。すなわち、燃料排出管13bの末端に分離膜15を設けたのみで、生成物吸収部16を設けず、燃料排出管13bの末端に孔を空けて大気に開放し、分離膜を通して出てきたガスは直接大気中に放出させた。

【0051】かかる燃料電池システムを実施例1と同じ運転条件で運転したところ、0.40Vおよび200mAの出力が得られた。その後、0.35V~0.40Vの間で、7時間まで安定して出力を得ることができた。しかし、燃料排出管13bの末端の孔に数時間ガラス板を近づけておいたところ、このガラス板に液体が付着した。また、この液体を純水で薄め、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、この水溶液はメタノールを含んでいることがわかった。

【0052】また、実施例1に比べて、電圧はやや低く、駆動時間もやや短かった。発電終了時に、分離膜15にガスの滞留が見られたことから、発電につれて、分離膜15からガスが抜けきらず、燃料排出管13bのガス出口付近の内圧が増大し、ポンプに過大な負荷を与えたために、燃料が十分に供給されなくなってしまったと考えられた。

【0053】《実施例5~10および比較例2》実施例1と全く同じ構成を有する燃料電池システムにおいて、取り外し可能な燃料カートリッジ17内に、生成物吸収部16、およびメタノール濃度5重量%のメタノール水溶液10ccを含む燃料収納容器11を入れた。ここで、生成物吸収剤として、所定量のソーダライム(94重量%水酸化カルシウム、6重量%水酸化カリウム)、または炭酸カリウム水溶液(濃度40重量%)を入れ、さらに発色剤としてエチルバイオレットを添加した。使用した生成物吸収剤の種類および量は表1にまとめて示した。また、燃料カートリッジ17中の生成物吸収部16は透明のアクリル樹脂で構成した。

【0054】ポンプの流速を毎分0.5ccとして運転したところ、いずれの生成物吸収剤を用いた場合も、発電初期0.4Vおよび200mAの出力が得られた。そして、0.4~0.45Vの間で一定時間安定して発電した後、電圧が急降下した。また、電圧が急降下する10分~30分前に、生成物吸収剤の発色(白から紫)が見られる場合と見られない場合とがあった。結果を表1にまとめて示した。

【0055】これらの結果から、燃料に対し過剰な生成物吸収剤がある場合、燃料をほぼ使い切るまで運転は可能であったが、最後まで生成物吸収剤の発色は見られなかった。また、生成物吸収剤が不足している場合、燃料電池システムが止まる前に生成物吸収剤の発色は見られ

たが、燃料を最後まで使い切ることができずに燃料電池システムの運転が止まった。あらかじめ燃料に対して適正な生成物吸収剤を用いることで、残量が残りに少なくなったときに、生成物吸収剤の発色により燃料カートリッジ

*ジ17の交換時期を知ることができた。
【0056】
【表1】

	生成物吸収部の条件		試験結果	
	生成物吸収剤	使用量(g)	連続運転時間(分)	発色
実施例5	ソーダライム	3	615	有り
実施例6	ソーダライム	5	630	無し
実施例7	ソーダライム	10	645	無し
実施例8	炭酸カリウム水溶液	3	205	有り
実施例9	炭酸カリウム水溶液	5	335	有り
実施例10	炭酸カリウム水溶液	10	625	有り
比較例2	無し	-	420	無し

【0057】また、生成物吸収剤の発色材として、エチルバイオレット以外にも、フェノールフタレイン、アリザリンエロー、クレゾールフタレイン、チモールブルーまたはアルカリブルーを添加した場合、それぞれ変色する色および生成物吸収量は異なったが、同じように燃料電池システムの運転終了前に変色が見られた。これらの発色剤を用いた場合でも、あらかじめ燃料に対して適正な生成物吸収剤を用いることで、生成物吸収剤の発色により燃料カートリッジ17の交換時期を知ることができた。

【0058】また、生成物吸収剤としての炭酸カリウム水溶液中のpH変化を調べたところ、実際に生成物吸収剤のpHはアルカリ性から徐々にではあるが中性側へ変化していた。このことから、吸収剤のpHを測定することによっても燃料の消費量を知ること、すなわち、燃料の残量を検知をすることができた。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、燃料電池システムにおいて、燃料および燃料酸化の際に生成される副生成物の漏液はもちろん、これらの蒸発による燃料電池外への漏洩を完全に防止することができる。これと同時に、本発明によれば、燃料の残存量を検知するシステムを別途設けることなく、燃料の残存量を精度よく検知することのできる燃料電池システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る燃料電池システムの構成を示す概略図である。

【図2】本発明において用いる単電池の構成の一例を示す概略断面図である。

【図3】図1の燃料カートリッジ17付近に相当する部分の別の態様を示す図である。

【図4】図3の燃料カートリッジ37付近に相当する部分の別の態様を示す図である。

【図5】生成ガス排出機構を有する燃料電池の構造を示す概略断面図である。

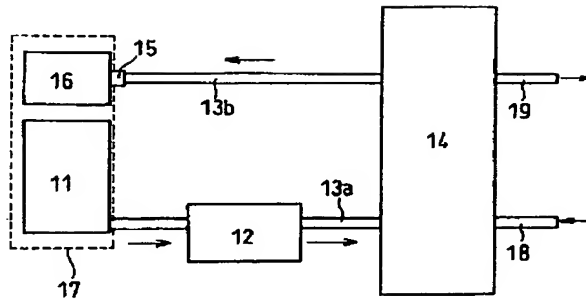
【符号の説明】

- 11 燃料収納容器
- 12 燃料供給部
- 13a 燃料供給管
- 13b 燃料排出管
- 14 起電部
- 14a ガス拡散層
- 14b 触媒層
- 14c 電解質膜
- 14d 触媒層
- 14e ガス拡散層
- 15 分離膜
- 16 生成物吸収部
- 17 燃料カートリッジ
- 31 燃料収納容器
- 33a 燃料供給管
- 33b 燃料排出管
- 35 分離膜
- 36 生成物吸収部
- 37 燃料カートリッジ
- 38 移動隔壁
- 41 燃料収納容器
- 42 燃料供給部
- 43a 燃料供給管
- 43b 燃料排出部
- 45 分離膜
- 46 生成物吸収部
- 47 燃料カートリッジ
- 48 移動隔壁
- 51 分離膜
- 52a 燃料供給管
- 52b 燃料排出管
- 53 ガス拡散層
- 54 触媒層
- 55 電解質膜

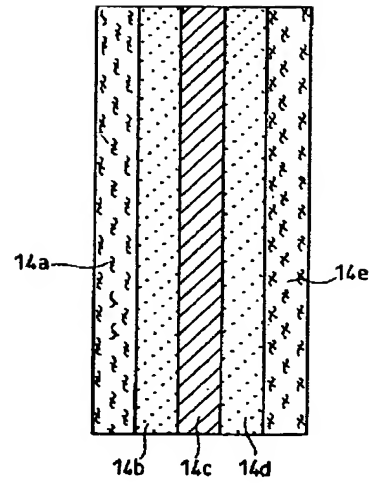
56 触媒層
57 ガス拡散層

*
*

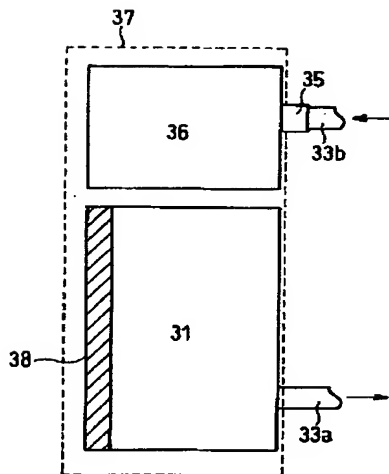
【図1】



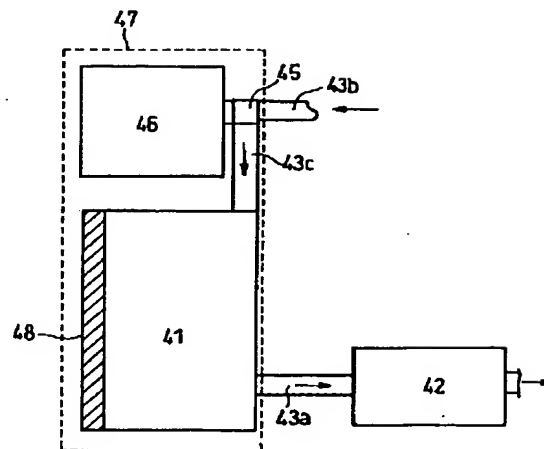
【図2】



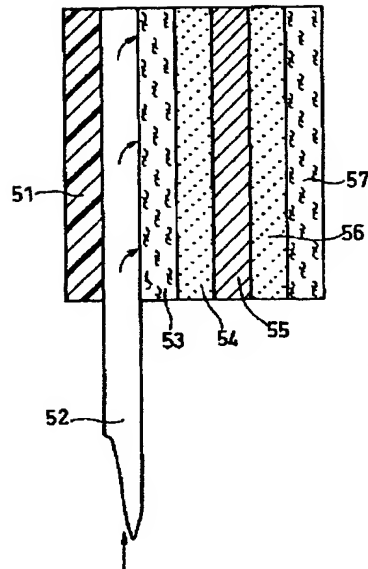
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 渋谷 聡
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岡田 行広
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H027 AA08 BA13 KK00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成17年7月14日(2005.7.14)

【公開番号】特開2003-257466(P2003-257466A)
 【公開日】平成15年9月12日(2003.9.12)
 【出願番号】特願2002-367167(P2002-367167)
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/04

【F I】

H 0 1 M 8/06 Z

H 0 1 M 8/06 S

H 0 1 M 8/04 H

H 0 1 M 8/04 Z

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月19日(2004.11.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池システム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極との間に挟持される電解質膜を具備する起電部と、前記燃料極へ供給する燃料を収納する燃料収納容器と、前記燃料極に接続された燃料排出部とを有し、

前記燃料は炭化水素系の燃料であり、

前記燃料収納容器、前記燃料極、および前記燃料排出部が密閉して接続されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項2】 前記燃料極から排出される燃料酸化生成物を吸収する生成物吸収部を有することを特徴とする請求項1記載の燃料電池システム。

【請求項3】 前記燃料酸化生成物が二酸化炭素を含むことを特徴とする請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項4】 前記燃料酸化生成物がカルボン酸基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項5】 前記燃料酸化生成物がアルデヒド基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項6】 前記燃料酸化生成物がケトン基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項7】 前記生成物吸収部が、物理吸着により前記燃料酸化生成物を吸収する請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項8】 前記生成物吸収部が、化学吸着により前記燃料酸化生成物を吸収する請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項9】 前記生成物吸収部が吸収した二酸化炭素の量を検知するガス検知手段を有することを特徴とする請求項3記載の燃料電池システム。

【請求項10】 前記生成物吸収部が交換可能なカートリッジ式であることを特徴とする請求項2～9のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 1 1】 前記燃料収納容器が交換可能なカートリッジ式であることを特徴とする請求項 2～10 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 1 2】 前記生成物吸収部および前記燃料収納容器が一体化されていることを特徴とする請求項 2～11 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 1 3】 前記燃料は、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジメチルエーテルおよびジエチルエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として炭化水素系の燃料を用い、酸化剤として酸素または空気を用いる燃料電池を含む燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池の燃料としては、例えば水素ガス、または炭化水素系の液体もしくは気体の燃料が用いられている。炭化水素系の燃料を用いた燃料電池には、燃料を改質器で改質して水素ガスを得、この水素ガスを燃料として用いて発電するタイプと、直接供給された炭化水素系の燃料を用いて発電するタイプとがある。後者のタイプにおいては、改質器を用いる必要がなく、燃料電池システムを小型化することができる。

【0003】

後者のタイプについて、炭化水素系燃料として、たとえばメタノールを用いる燃料電池における反応を以下に示す。

燃料極： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

酸化剤極： $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

全電池反応： $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

【0004】

以上のように、直接燃料を用いるタイプの燃料電池では、燃料極で生成物として二酸化炭素が生成する。したがって、燃料極からの排出物には、消費されなかった燃料および二酸化炭素などが含まれる。そして、このような発電による二酸化炭素の量が増大するにつれて、燃料電池の内圧が上昇し、燃料の液漏れおよび電池性能の低下などを招いてしまうという問題があった。

【0005】

これに対し、例えば、燃料極からの排出物から、フッ素樹脂で構成される多孔質体を用いて二酸化炭素と燃料とを分離し、二酸化炭素のみを選択的にシステムの外に排出する生成ガス排出機構を備えた燃料電池システムが提案されている（例えば特許文献 1 および 2）。

【0006】

【特許文献 1】

特開 2001-102070 号公報

【特許文献 2】

米国特許第 4,562,123 号明細書

【0007】

上記の生成ガス排出機構を図 5 を参照しながら説明する。図 5 は、生成ガス排出機構を有する燃料電池の構造を示す概略断面図である。図 5 に示す燃料電池においては、燃料極側の触媒層 54 およびガス拡散層 53 と、酸化剤極側の触媒層 56 およびガス拡散層 57 とが、電解質膜 55 を挟んで起電部を構成し、燃料を供給する燃料供給管 52 および二酸化炭素を選択的に排出する分離膜 51 が備えられている。分離膜 51 は、ガス拡散層 53 まで続く燃料の通路である燃料供給管 52 に接して設けられており、この分離膜 51 を介して、触媒層 54 で発生した二酸化炭素は燃料電池外に排出される。

【0008】

一方、燃料電池の利用者は、燃料の残量が少なくなってくれば、燃料収納容器を交換する必要がある。そのため、電池の利用者は、燃料収納容器の交換時期を、前もって知ることが必要である。これに関し、従来では、例えば赤外線を用いるメタノール消費量センサを取り付けたり、燃料収納容器の一部を透明または半透明の材料で構成することにより、液体燃料の残存量を視認できるようにしたりしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上述のような従来の生成ガス排出機構は、二酸化炭素と燃料とを完全に選択的に分離することはできず、液体と分離膜との表面張力の差を利用して気体と液体とを分離することができるだけである。そのため、二酸化炭素だけではなく、燃料、および燃料酸化の際に生成される二酸化炭素以外の副生成物も、蒸発し、ガス状態で分離膜を通して燃料電池外に排出されていた。

【0010】

このように燃料電池外に排出される燃料および副生成物には、高い毒性および危険性を有する物質が多く含まれ得る。例えば、燃料としてメタノールを用いた場合、燃料であるメタノール、ならびに燃料酸化の際の副生成物として生成が懸念されるギ酸およびホルムアルデヒドなどは、劇物であり、これらが蒸発によって燃料電池外へ漏洩することは非常に重大な問題である。

【0011】

そこで、本発明は、上述のような従来の問題を解決するためになされ、燃料電池システムにおいて、燃料および燃料酸化の際に生成される副生成物の漏液はもちろん、これらの蒸発による燃料電池外への漏洩を完全に防止することを目的とする。これと同時に、本発明は、燃料の残存量を検知するシステムを別途設けることなく、燃料の残存量を精度よく検知することのできる燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく、本発明は、燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極との間に挟持される電解質膜を具備する起電部と、前記燃料極へ供給する燃料を収納する燃料収納容器と、前記燃料極に接続された燃料排出部とを有し、

前記燃料収納容器、前記燃料極、および前記燃料排出部が密閉して接続されていることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

【0013】

前記燃料電池システムは、さらに前記燃料極から排出される燃料酸化生成物を吸収する生成物吸収部を有するのが好ましい。

この場合、前記燃料酸化生成物は二酸化炭素を含んでいてもよい。

また、前記燃料酸化生成物はカルボン酸基を有する化合物を含んでいてもよい。

また、前記燃料酸化生成物はアルデヒド基を有する化合物を含んでいてもよい。

また、前記燃料酸化生成物はケトン基を有する化合物を含んでいてもよい。

【0014】

前記燃料電池システムにおいては、前記生成物吸収部が、物理吸着により前記燃料酸化生成物を吸収するのが好ましい。

また、前記生成物吸収部が、化学吸着により前記燃料酸化生成物を吸収するのが好ましい。

【0015】

前記燃料電池システムは、さらに前記生成物吸収部が吸収した二酸化炭素の量を検知するガス検知手段を有するのが好ましい。

前記生成物吸収部および／または前記燃料収納容器は、前記燃料電池システムに装着したり前記燃料電池システムから脱着したりして交換可能なカートリッジ式であるのが好ましい。したがって、前記生成物吸収部および前記燃料収納容器が一体化されていても好ましい。

【0016】【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態の一例について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明の実施の形態に係る燃料電池システムの構成を示す概略図である。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】

図1に示す燃料電池システムは、燃料収納容器11、起電部14、燃料収納容器11から起電部14へ燃料を矢印の向きに供給する燃料供給管13a、例えばポンプからなる燃料供給部12、起電部14で生成した燃料酸化生成物などを吸収する生成物吸収部16、起電部14で生成した燃料酸化生成物を矢印の向きに生成物吸収部に供給する燃料排出管13b、起電部14へ酸化剤を矢印の向きに供給する酸化剤供給管18、および酸化剤排出管19を具備する。

【0018】

そして、燃料収納容器11、燃料供給部12、起電部14の燃料極、ならびに燃料極側の排出部を構成する燃料排出管13bおよび生成物吸収部16が、密閉して接続されている。この構成により、起電部14の燃料極で燃料を酸化することによって生成された生成物および消費されなかった燃料などを、燃料電子システム外に漏洩させることなく処理することができる。

【0019】

図1に示す燃料電池システムにおいては、ポンプからなる燃料供給部12が設けられているが、燃料供給部12が無くても本発明に係る燃料電池システムを構成することができる。その際、燃料供給管13aを、毛管現象が働く程度の細管で構成するのが好ましい。または、燃料の供給を補助するために、燃料供給管13aの内部に、例えばポリウレタン、ポリエステル、セルロース、フェノール系樹脂、ポリプロピレンまたはガラス繊維などの不織布または多孔質体を充填してもよい。

【0020】

起電部14は、燃料極と酸化剤極とで電解質膜を挟持することによって得られる単電池で構成される。この際、複数の単電池を積層して得られるスタックを用いてもよく、また、複数の単電池を複数面内で直列および並列に接続させて得られる構造の電池を用いてもよい。なお、燃料極および酸化剤極は、それぞれガス拡散層と触媒層を含む。

【0021】

ここで、図2に、単電池の構成の一例を示す。図2に示すように、単電池は、燃料極側のガス拡散層14aおよび触媒層14b、電解質膜14c、酸化剤極側の触媒層14dおよびガス拡散層14eから構成されている。

図1において、燃料供給管13aおよび燃料排出管13bは、起電部14の燃料極側に接続され、酸化剤供給管18および酸化剤排出管19は、起電部14の酸化剤極側に接続される。

【0022】

また、図1には示していないが、起電部14に酸化剤を供給する酸化剤供給管18は、自然に吸入した空気を酸化剤として起電部14内に拡散させ得る単なる開口管であってもよいが、空気の拡散を促進するために、ファンまたはポンプなどの強制的な送風機構を具備していてもよい。

【0023】

なお、本発明に係る燃料電池システムにおいて用いられ得る炭化水素系の燃料としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびエチレングリコールなどのアルコール、ならびにジメチルエーテルおよびジエチルエーテルなどのエーテルなどが挙げられる。

【0024】

これらの燃料を用いたときに発生する燃料酸化生成物のうち、特に燃料電池システムの密閉化を阻害する生成物は、体積膨張の大きな二酸化炭素である。さらに、蒸発による燃

料電池システム外への漏洩が懸念される副生成物として、ギ酸などのカルボン酸およびホルムアルデヒドなどのアルデヒドなどが挙げられる。

【0025】

図1における生成物吸収部16と燃料供給管13aとの間には、分離膜15を配置するのが好ましい。かかる分離膜15としては、液体が通りにくく気体のみが通りやすい、いわゆる気液分離膜を用いることができる。この分離膜15は、燃料の液体と気体とに異なる表面張力を持たせ得る材料（撥水撥油性の材料）で構成する。または、多孔質体の表面をこのような材料で覆うことによって得られる部材を用いることもできる。具体的には、例えばテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）樹脂などのフッ素系の樹脂を用いることができる。

【0026】

生成物吸収部16には、物理吸着により二酸化炭素を固定化する活性炭もしくはゼオライト、または化学反応により二酸化炭素を吸収するアルカリ性固体もしくは液体などを用いることができる。アルカリ性固体としては、カルシウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属、カリウムおよびナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが挙げられる。また、アルカリ性液体としては、これらの水溶液、ならびに非水液体であるジエタノールアミンおよびヒドラジンなどが挙げられる。

【0027】

生成物吸収部16において、燃料の酸化反応により生成する体積膨張の大きな二酸化炭素を固定することにより、燃料収納容器11、燃料供給部12、燃料供給管13a、起電部14の燃料極、燃料排出管13bおよび生成物吸収部16の燃料の満たされる部分から、二酸化炭素の漏洩を防止し、燃料電池システム全体を密閉化することが可能となる。

【0028】

これにより、初めて燃料、燃料酸化生成物および副生成物などの劇毒物の、燃料電池システム外への蒸発などによる漏液を無くすることができる。また、生成物吸収部16における生成物吸収剤として、上述のような物理吸着を利用するタイプおよび化学吸着を利用するタイプのいずれを用いても、燃料酸化主生成物である二酸化炭素、ならびに副生成物として燃料電池システム外への蒸発による漏洩が懸念されるギ酸およびホルムアルデヒドなども固定することができ、安全な燃料電池システムを実現することができる。

【0029】

生成物吸収部16には吸収した生成物の量を確認するためのガス検知手段を設けるのが好ましい。前記生成物吸収剤のうち、後者の化学反応により二酸化炭素を吸収する生成物吸収剤は、塩基性を示す物質であることから、酸性を示す二酸化炭素を吸収することにより、二酸化炭素の吸収量に応じてpH変化が生じる。このpH変化を検知することにより、燃料の消費量がわかり、すなわち、燃料の残量を把握することができる。

【0030】

pH変化を検知する方法としては、例えばpH変化に応じて色変化の認められる指示薬を生成物吸収剤の中にあらかじめ添加しておき、目視により確認することができる。例えば、生成物吸収部16の一部を透明または半透明にしておくことにより、視覚的に燃料の残量を知ることができる。したがって、ガス検知手段は、例えばpH変化に伴う指示薬の色の変化により、吸収した二酸化炭素の量を検知する手段であるのが好ましい。

【0031】

この場合、燃料収納容器11をカートリッジ式にしておくと、生成物吸収部16による燃料の残量検知に伴って燃料収納容器11を新しいものと交換できるため、有効である。また、生成物吸収部16もカートリッジ式にしておいてもよい。さらに、燃料収納容器11と生成物吸収部16とを一体化してカートリッジ式にしておいてもよい。図1においては、燃料収納容器11と生成物吸収部16とが一体化されて燃料カートリッジ17を構成している。この燃料カートリッジ17のみを取り外し、新しいものに取り替えることで、何度も使用することができる。

【0032】

生成物吸収部 16 においては、例えば、使用前に塩基性により無色であった指示薬が、二酸化炭素の吸収に応じて、弱塩基性または中性となって発色することにより、燃料の残量が残るかどうかであることを知ることができる。あらかじめ燃料カートリッジ 17 に入れる燃料の量から、適当な量の生成物吸収剤を充填するような設計にすることにより、精度よく燃料残量を知ることができる。

【0033】

このような生成物吸収剤に添加する指示薬としては、塩基性から弱塩基性または中性にかけて色変化を起こす指示薬であればよい。このような指示薬としては、例えばエチルバイオレット、フェノールフタレイン、アリザリンエロー、クレゾールフタレイン、チモールブルーおよびアルカリブルーなどが挙げられる。

【0034】

また、pH 変化を検知するその他の方法としては、いわゆる市販の pH メータのようにガラス電極を用いて電位差を検知することにより、pH を知る方法が挙げられる。この方法では、pH 値から、燃料の消費量を正確に知ることができ、すなわち、燃料の残量がどの程度あるかを随時電気信号として得ることができる。したがって、ガス検知手段は pH メータであってもよい。

【0035】

本発明に係る燃料電池システムにおいては起電部 14 の燃料極側が密閉されているため、発電により生成する燃料酸化生成物を生成物吸収部 16 で吸収することにより、生成物吸収部 16 の中は常に負圧の状態となる。したがって、図 1 に示すポンプからなる燃料供給部 12 が無い場合でも、吸収されたガスの体積と同体積の燃料が常に燃料収納容器 11 から燃料供給管 13a を通して起電部 14 に供給されることとなる。

【0036】

この際、燃料収納容器 11 の中は、燃料の減少につれて圧力が下がってくるため、燃料が全て消費されるまで燃料収納容器 11 の中の圧力が生成物吸収部 16 内の圧力よりも低くならないように、あらかじめ窒素またはアルゴンなどの不活性ガスを充填し、燃料収納容器 11 内の圧力を上げておけばよい。これにより、燃料を最後まで消費することができる。

【0037】

ここで、図 3 は、図 1 の燃料カートリッジ 17 付近に相当する部分の別の態様を示す図である。図 3 に示す燃料カートリッジ 37 は、燃料収納容器 31、分離膜 35 および生成物吸収部 36 を具備し、燃料収納容器 31 には燃料供給管 33a が接続され、生成物吸収部 36 には分離膜 35 を介して燃料排出管 33b が接続されている。そして、燃料収納容器 31 内の壁の一部が、可動し得る移動隔壁 38 で構成されている。

【0038】

図 3 に示すように、燃料収納容器 31 内の壁の一部を移動することのできる移動隔壁 38 としてもよい。例えばバネまたはガス圧などによって、外部からこの移動隔壁 38 に圧力を加えることにより、生成物吸収部 36 内の圧力を負とし、かつ燃料が燃料収納容器 11 から吸い上げられた際に移動隔壁 38 を移動させ、常に燃料収納容器 11 内の圧力が負にならないようにすることによっても、燃料を最後まで消費することができる。

【0039】

図 4 は、図 3 の燃料カートリッジ 37 付近に相当する部分の別の態様を示す図である。図 4 に示す燃料カートリッジ 47 は、燃料収納容器 41、分離膜 45、生成物吸収部 46 およびポンプからなる燃料供給部 42 を具備し、燃料収納容器 41 には燃料供給管 43a が接続され、生成物吸収部 46 には分離膜 45 を介して燃料排出管 43b が接続されている。そして、燃料収納容器 41 内の壁の一部が、可動し得る移動隔壁 48 で構成されている。

【0040】

また、図 4 においては、分離膜 45 と燃料収納容器 41 とが、管 43c により接続されている。図 4 に示すように、燃料供給部 42 が設けられている場合には、燃料供給部 42

が無い場合のように燃料の流れが生成物吸収部46と燃料収納容器41との間で繋がっていない方式を採用しなくてもよい。例えば、分離膜45において分離された未反応（未消費）の燃料が再び燃料収納容器41に戻って、何度も燃料電池システム内を循環するように、管43cを設けた構造を採用することもできる。

【0041】

本発明に係る燃料電池システムにおいては、燃料が燃料収納容器から燃料供給管を通じて起電部へ供給され、そこで反応により消費され生成する燃料酸化生成物を吸収することができる生成物吸収部を具備することによって、燃料および生成物を密閉空間内で扱うことができる。このことから、危険性および毒性を有する燃料および燃料酸化副生成物を燃料電池システム外へ全く排出させることなく、使用者にとって非常に安全な燃料電池システムを実現することができる。

【0042】

また、本発明に係る燃料電池システムによれば、この燃料の密閉空間内において、燃料がなくなる最後まで安定して起電部に燃料を供給し、最後まで安定して発電を行うことができる燃料電池システムを提供することもできる。また、本発明に係る燃料電池システムにおいては、その際に燃料の消費量を検知することができることから、使用者に燃料の残量、および燃料カートリッジの交換時期を精度よく知らせることができる。

以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

【0043】

【実施例】

《実施例1～4》

本実施例においては、図1に示す構造を有する燃料電池システムを作製した。

30nmの平均一次粒径を持つ導電性カーボン粒子であるケッチェンブラックEC（オランダ国、AKZO Chemie社）に、平均粒径約30Åの白金粒子を担持させて、酸化剤極側の触媒担持粒子（50重量%が白金）を得た。また、ケッチェンブラックECに、平均粒径約30Åの白金粒子とルテニウム粒子とを、それぞれ担持させて燃料極側の触媒担持粒子（25重量%が白金、25重量%がルテニウム）を得た。

【0044】

つぎに、酸化剤極側および燃料極側の触媒担持粒子と水素イオン伝導性高分子電解質の分散液とをそれぞれ混合し、酸化剤極側および燃料極側の触媒ペーストを調製した。このとき、触媒担持粒子と水素イオン伝導性高分子電解質との混合重量比は1：1とした。また、水素イオン伝導性高分子電解質としてはパーフルオロカーボンスルホン酸（旭硝子（株）製のフレミオン）を用いた。

【0045】

ついで、水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュポン社、ナフィオン117）の一方の面に、酸化剤極側の触媒ペーストを印刷し、他方の面に燃料極側の触媒ペーストを印刷した。そして、燃料極側のガス拡散層および酸化剤極側のガス拡散層と、水素イオン伝導性高分子電解質膜を、ホットプレス法で接合することで、電解質膜電極接合体（MEA）を作成した。このとき、燃料極および酸化剤極の触媒面積は2cm×2cmとした。燃料側のガス拡散層および酸化剤極側のガス拡散層としては、カーボン不織布（膜厚190μm、気孔率78%）を用いた。このようにして、起電部14を得た。

【0046】

取り外し可能な燃料カートリッジ17内に、生成物吸収剤を含む生成物吸収部16を入れ、燃料収納容器11内にはメタノール濃度5重量%のメタノール水溶液10ccを入れた。ここで、生成物吸収剤としては、物理吸着により二酸化炭素を吸収する、（1）活性炭（比表面積600m²/g）もしくは（2）ゼオライト（比表面積350m²/g）、または、化学吸着により二酸化炭素を吸収する、（3）ソーダライム（94重量%水酸化カルシウム、6重量%水酸化カリウム）を用いた。生成物吸収剤の使用量は、それぞれ10gとした。

【0047】

なお、燃料の消費により燃料収納容器11のタンク内が負圧にならないように、タンクに窒素ガスを充填し、タンク内の圧力を1.3気圧とあらかじめ高圧に設定した。燃料カートリッジ17内の生成物吸収部16の入り口には、ガス選択透過性の分離膜15として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)樹脂膜(膜厚 $25\mu\text{m}$ 、平均孔径 $0.1\mu\text{m}$)を設けた。燃料収納容器11から起電部14までの燃料の供給するための燃料供給部12としてはポンプを使用した。また、酸化剤供給管18においては、ファンによる空気の強制供給は行わなかった。

【0048】

ポンプの流速を毎分0.5ccとして燃料電池システムを運転したところ、いずれの生成物吸収剤を用いた場合も、0.4Vおよび200mAの出力が得られた。また、いずれの場合も、発電時の電圧は0.4~0.45Vの間で、10時間まで安定して出力を得ることができた。電池からのガスの漏液はもちろん見られなかった。さらに、起電部14の酸化剤極のみに空気が自由に出入りできるようにして、燃料極から燃料供給管13a、燃料排出管13b、燃料収納容器11および生成物吸収部16を全てテフロンバッグに入れて密封して、燃料電池システムを運転した。運転終了後にテフロンバッグ内のガスをガスクロマトグラフィーにて分析したが、メタノールは検出されなかった。

【0049】

したがって、本発明に係る燃料電池システムによれば、燃料を完全に密閉系で扱うことが初めて可能となり、その結果、システム外に有毒な燃料および燃料酸化副生成物などを全く排出しない安全な燃料電池システムを実現することができた。

また、生成物吸収剤として、ソーダライムにおいて水酸化カルシウムの代わりに水酸化バリウムを添加して得られる材料、これらの混合物、およびジエタノールアミンを用いた場合も、ほぼ同様の効果が得られた。

【0050】《比較例1》

比較例として、実施例1と以下の点を除き同じ構成の燃料電池システムを作製した。すなわち、燃料排出管13bの末端に分離膜15を設けたのみで、生成物吸収部16を設けず、燃料排出管13bの末端に孔を空けて大気に開放し、分離膜を通して出てきたガスは直接大気中に放出させた。

【0051】

かかる燃料電池システムを実施例1と同じ運転条件で運転したところ、0.40Vおよび200mAの出力が得られた。その後、0.35V~0.40Vの間で、7時間まで安定して出力を得ることができた。しかし、燃料排出管13bの末端の孔に数時間ガラス板を近づけておいたところ、このガラス板に液体が付着した。また、この液体を純水で薄め、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、この水溶液はメタノールを含んでいることがわかった。

【0052】

また、実施例1に比べて、電圧はやや低く、駆動時間もやや短かった。発電終了時に、分離膜15にガスの滞留が見られたことから、発電につれて、分離膜15からガスが抜けきらず、燃料排出管13bのガス出口付近の内圧が増大し、ポンプに過大な負荷を与えたために、燃料が十分に供給されなくなってしまったと考えられた。

【0053】《実施例5~7および比較例2》

実施例1と全く同じ構成を有する燃料電池システムにおいて、取り外し可能な燃料カートリッジ17内に、生成物吸収部16、およびメタノール濃度5重量%のメタノール水溶液10ccを含む燃料収納容器11を入れた。ここで、生成物吸収剤として、所定量のソーダライム(94重量%水酸化カルシウム、6重量%水酸化カリウム)を入れ、さらに発色剤としてエチルバイオレットを添加した。使用した生成物吸収剤の種類および量は表1にまとめて示した。また、燃料カートリッジ17中の生成物吸収部16は透明のアクリ

ル樹脂で構成した。

【0054】

ポンプの流速を毎分0.5ccとして運転したところ、いずれの生成物吸収剤を用いた場合も、発電初期0.4Vおよび200mAの出力が得られた。そして、0.4～0.45Vの間で一定時間安定して発電した後、電圧が急降下した。また、電圧が急降下する10分～30分前に、生成物吸収剤の発色（白から紫）が見られる場合と見られない場合があった。結果を表1にまとめて示した。

【0055】

これらの結果から、燃料に対し過剰な生成物吸収剤がある場合、燃料をほぼ使い切るまで運転は可能であったが、最後まで生成物吸収剤の発色は見られなかった。また、生成物吸収剤が不足している場合、燃料電池システムが止まる前に生成物吸収剤の発色は見られたが、燃料を最後まで使い切ることができずに燃料電池システムの運転が止まった。あらかじめ燃料に対して適正な生成物吸収剤を用いることで、残量が残り少なくなったときに、生成物吸収剤の発色により燃料カートリッジ17の交換時期を知ることができた。

【0056】

【表1】

	生成物吸収部の条件		試験結果	
	生成物吸収剤	使用量(g)	連続運転時間(分)	発色
実施例5	ソーダライム	3	615	有り
実施例6	ソーダライム	5	630	無し
実施例7	ソーダライム	10	645	無し
比較例2	無し	—	420	無し

【0057】

また、生成物吸収剤の発色材として、エチルバイオレット以外にも、フェノールフタレイン、アリザリンエロー、クレゾールフタレイン、チモールブルーまたはアルカリブルーを添加した場合、それぞれ変色する色および生成物吸収量は異なったが、同じように燃料電池システムの運転終了前に変色が見られた。これらの発色剤を用いた場合でも、あらかじめ燃料に対して適正な生成物吸収剤を用いることで、生成物吸収剤の発色により燃料カートリッジ17の交換時期を知ることができた。

【0058】

【発明の効果】

本発明によれば、燃料電池システムにおいて、燃料および燃料酸化の際に生成される副生成物の漏液はもちろん、これらの蒸発による燃料電池外への漏洩を完全に防止することができる。これと同時に、本発明によれば、燃料の残存量を検知するシステムを別途設けることなく、燃料の残存量を精度よく検知することのできる燃料電池システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態に係る燃料電池システムの構成を示す概略図である。

【図2】

本発明において用いる単電池の構成の一例を示す概略断面図である。

【図3】

図1の燃料カートリッジ17付近に相当する部分の別の態様を示す図である。

【図4】

図3の燃料カートリッジ37付近に相当する部分の別の態様を示す図である。

【図5】

生成ガス排出機構を有する燃料電池の構造を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1 1	燃料収納容器
1 2	燃料供給部
1 3 a	燃料供給管
1 3 b	燃料排出管
1 4	起電部
1 4 a	ガス拡散層
1 4 b	触媒層
1 4 c	電解質膜
1 4 d	触媒層
1 4 e	ガス拡散層
1 5	分離膜
1 6	生成物吸収部
1 7	燃料カートリッジ
3 1	燃料収納容器
3 3 a	燃料供給管
3 3 b	燃料排出管
3 5	分離膜
3 6	生成物吸収部
3 7	燃料カートリッジ
3 8	移動隔壁
4 1	燃料収納容器
4 2	燃料供給部
4 3 a	燃料供給管
4 3 b	燃料排出部
4 5	分離膜
4 6	生成物吸収部
4 7	燃料カートリッジ
4 8	移動隔壁
5 1	分離膜
5 2 a	燃料供給管
5 2 b	燃料排出管
5 3	ガス拡散層
5 4	触媒層
5 5	電解質膜
5 6	触媒層
5 7	ガス拡散層